TEMA 3. LOS LÍPIDOS.

1. Definición y clasificación.

* Los lípidos son biomoléculas orgánicas formadas fundamentalmente por C e H, cantidades mucho menores de O y pequeñas proporciones de N y P en algunos tipos.
* Se caracterizan por ser insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos no polares como el cloroformo, el éter o el benceno.
* Su composición química es muy heterogénea, pero tienen en común su naturaleza hidrocarbonada la cual justifica su comportamiento en disolución.
* Pueden clasificarse en dos grandes grupos:
* Lípidos saponificables.Poseen ácidos grasos que se unen al resto de la molécula mediante enlaces tipo éster (unión de un grupo ácido con uno alcohol, eliminándose una molécula de agua). Por este motivo producen jabones por hidrólisis alcalina.

Son: acilglicéridos, fosfolípidos, glucolípidos, ceras y prostaglandinas.

* Lípidos no saponificables. Carecen de ácidos grasos y del enlace éster correspondiente. No forman jabones.

Son: terpenos, esteroides y lipoproteinas.

1. Funciones biológicas.

* Los lípidos desempeñan diferentes funciones en los seres vivos.
* Reservas energéticas, combustible para las células (triacilglicéridos).
* Componentes estructurales de las membranas (fosfolípidos, esteroides).
* Regulan el estado de fluidez de las membranas celulares en función de las características del medio.
* Reconocimiento e identidad celular (como los glicolípidos que forman las membranas).
* Forman cubiertas protectoras, impermeabilizando la superficie de muchos seres vivos (ceras).
* Desempeñan funciones hormonales (esteroides).
* Tienen actividad vitamínica (terpenos, esteroides, ácidos grasos esenciales).
* Actúan como aislante térmico (triacilglicéridos).
* Actúan como pigmentos que capturan la energía solar (terpenos).
* Participan en la transferencia de electrones de la fotosíntesis y respiración celular (terpenos).

1. Los ácidos grasos.

* Se forman por una larga cadena hidrocarbonada con un grupo carboxilo en uno de los extremos.

CH3-CH2-CH2-CH2-CH2-CH=CH-CH2-CH2-…..-CH2-COOH

* La mayoría de los ácidos grasos de los seres vivos tienen un número par de átomos de carbono, que oscila entre 12 y 22, y adoptan una estructura alargada en zig-zag.
* Son saturados cuando todos los enlaces carbono-carbono son simples e insaturados si algunos de estos enlaces son dobles o triples.
* Son moléculas anfipáticas pues presentan un grupo carboxilo hidrófilo (polar) y una cadena hidrocarbonada hidrófoba (apolar) que establece enlaces de Van der Waals con otras cadenas semejantes.
* Su estructura y propiedades dependen de la longitud de la cadena y del tipo de enlaces que posea.
* Si la cadena es larga poseen puntos de fusión más elevados que los de cadena corta dado que existen más interacciones de Van der Waals.
* Los ácidos grasos saturados tienen puntos de fusión más elevados que los insaturados pues los enlaces sencillos del esqueleto carbonado pueden rotar libremente y las cadenas son rectas.
* Sin embargo los enlaces dobles crean puntos de rigidez que generan quiebros en la molécula y el grado de unión entre las mismas es menor.
* Esta es la razón por la cual los ácidos grasos insaturados, es decir, los que presentan puntos de fusión más bajos, predominan en animales y plantas que viven a baja temperatura.
* Muchos animales poiquilotermos, incapaces de mantener constante la temperatura corporal, sintetizan durante el invierno grasas con ácidos grasos insaturados que favorecen la fluidez de la membrana de sus células evitando su congelación.

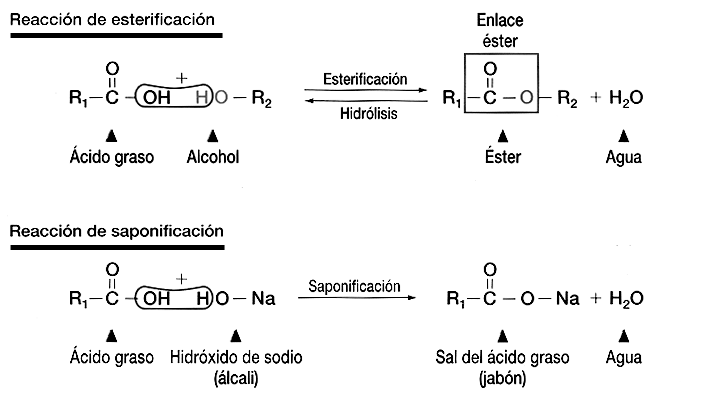
Ácido graso Número de carbonos Enlaces dobles Punto de fusión (ºC)

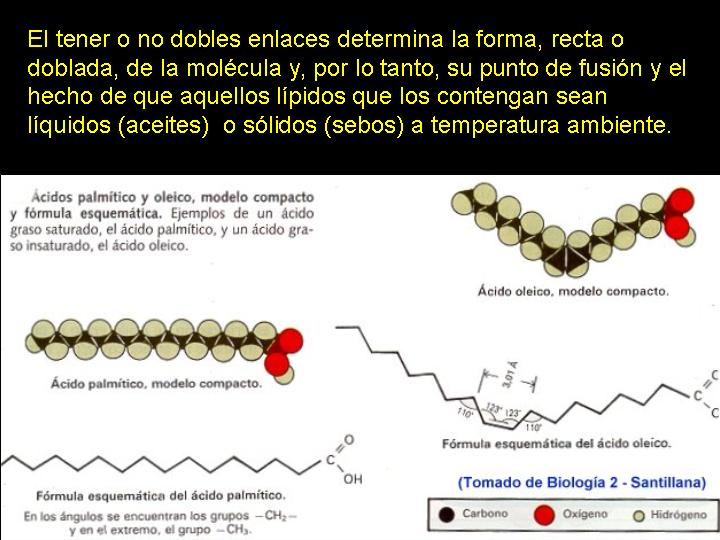
Palmítico 16 0 63,1

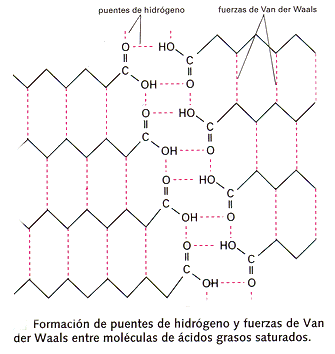
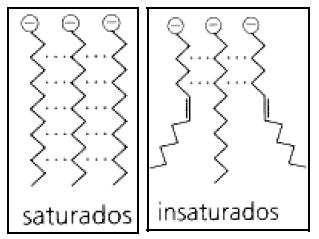
Esteárico 18 0 69,9

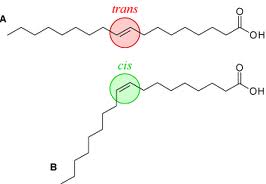
Linoleíco 18 2 -5

* Propiedades físicas.
  + Son ionizables en agua pues su grupo –COOH libera un protón y queda como –COO-.
  + Por su carácter anfipático no son solubles en agua, pero forman micelas en la misma.
  + Pueden ser sólidos o líquidos, cuanto más larga sea la cadena hidrocarbonada y menos insaturaciones tenga, mayor será su punto de fusión.
* Propiedades químicas.
  + Forman ésteres al reaccionar (reacción de esterificación) su grupo ácido con un alcohol.
  + Forman jabones (sal de ácido graso) al reaccionar (reacción de saponificación) su grupo ácido con las bases fuertes (NaOH, KOH).





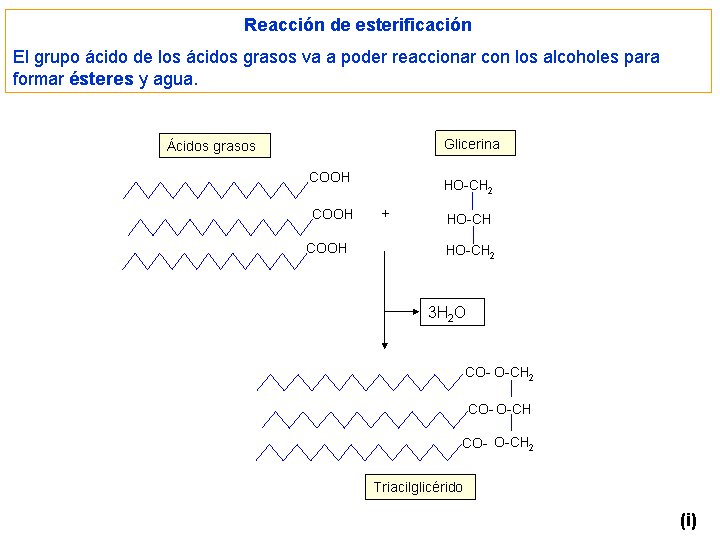
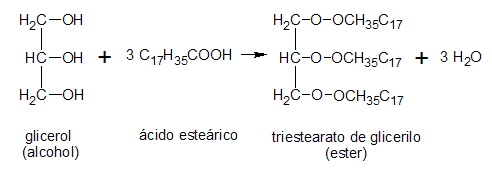
 



* Los mamíferos no pueden sintetizar algunos ácidos grasos poliinsaturados como el linoleico y el linolénico. Sin embargo estos son fundamentales para su correcto funcionamiento y para formar otros muy importantes como el ácido araquidónico.
* Se denominan ácidos grasos esenciales y han de ser incorporados con la dieta.

1. Los acilglicéridos, glicéridos o grasas.

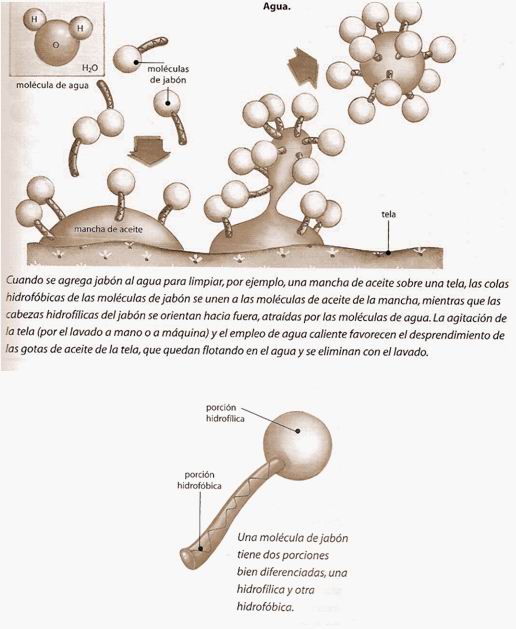
* Los acilglicéridos son ésteres del alcohol glicerina con una, dos o tres moléculas de ácidos grasos.
* Así se forman respectivamente monoacilglicéridos (monoglicéridos), diacilglicérídos (diglicéridos) o trialciglicéridos (triglicéridos).
* Estos últimos son los más abundantes y se conocen como grasas neutras.
* Las grasas neutras se forman mediante una reacción llamada esterificación.
* Son simples si los tres ácidos grasos son iguales o mixtas si estos difieren entre sí.
* La reacción inversa se conoce como hidrólisis y de forma natural ocurre en el tubo digestivo de los animales para digerir las grasas ingeridas en la alimentación.
* Es catalizada por unas enzimas llamadas lipasas que forman parte de los jugos gástricos.
* Sus puntos de fusión están determinados por los ácidos grasos que los componen.
* Los triglicéridos líquidos a temperatura ambiente predominan en vegetales, reciben el nombre de aceites y contienen ácidos grasos insaturados.
* Los sólidos se conocen como sebos o mantecas, contienen ácidos grasos saturados y son de origen animal.

* Los glicéridos constituyen reservas energéticas que se almacenan en las células de frutos y semillas oleaginosas y en los adipocitos del tejido adiposo de los animales.
* Los organismos animales los utilizan como elementos de reserva debido a que proporcionan más del doble de energía (9 kcal/g) que la misma cantidad de glúcidos o de proteínas (4 kcal/g).
* En estos seres el exceso de azúcar se transforma, en un principio, en glucógeno pero al alcanzarse la máxima cantidad que de esta sustancia se puede almacenar, los azúcares se transforman en grasas, que se almacenan en los tejidos adiposos.
* Si se utilizasen azúcares como elemento de reserva, el peso aumentaría considerablemente, lo que dificultaría la movilidad. Los vegetales, que no tienen ese problema, almacenan la energía en forma de glúcidos como el almidón.
* Los depósitos de grasa subcutáneos sirven para conservar el calor del cuerpo al actuar como aislante térmico, ésto es muy importante en mamíferos marinos que viven en zonas muy frías, y también como almohadilla protectora frente a golpes y contusiones.
* La hidrólisis de los triglicéridos en medio alcalino se denomina saponificación y origina moléculas de jabón (sal sódica o potásica de un ácido graso) y glicerina.
* Es un proceso químico distinto a la hidrólisis enzimática. Esta reacción, con sosa (NaOH) o potasa (KOH), también se produce con el resto de lípidos saponificables.



* La acción detergente del jabón sobre las grasas se debe a la naturaleza anfipática de las moléculas de jabón. Las colas hidrófobas se disuelven en las gotas de grasa y los polos hidrófilos se unen a las moléculas de agua y a los cationes del medio.
* De esta forma las gotas de grasa quedan aisladas unas de otras y no pueden reagruparse y forman una emulsión que puede ser arrastrada por el agua.
* Algunos procesos biológicos, como la absorción intestinal de grasas, tienen el mismo fundamento.

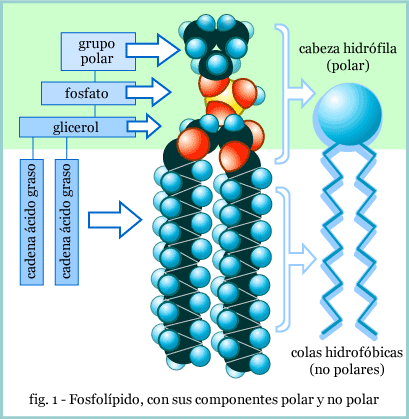


1. Los fosfolípidos.

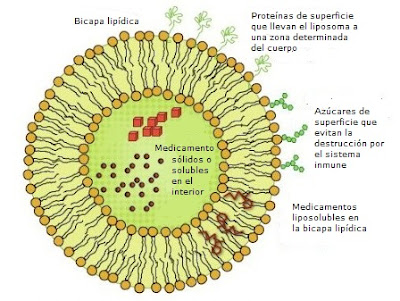
* Existen dos tipos básicos de fosfolípidos.
* Los más abundantes son los fosfoglicéridos o fosfoacilglicéridos que se forman por una molécula de glicerina o propanotriol esterificada a dos ácidos grasos y a una molécula de ácido fosfórico que a su vez se une a un amino-alcohol.
* Se nombran añadiendo el prefijo fosfatidil al nombre del aminoalcohol.
* Son componentes estructurales de las membranas biológicas debido a su comportamiento en agua.



* Los más importantes son la fosfatidil colina o lecitina y la fosfatidiletanolamina o cefalina.
* Representa la reacción de formación de ambos compuestos.
* Los fosfoglicéridos son moléculas anfipáticas. La zona hidrófoba apolar está formada por los ácidos grasos y la zona hidrófila polar por el ácido fosfórico unido al alcohol.
* Las moléculas dipolares del agua interaccionan con la región hidrófila mientras que la región hidrófoba tiende a ser expulsada de la fase acuosa.

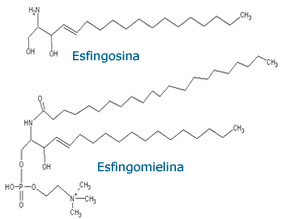


* Como consecuencia en el medio acuoso forman espontáneamente micelas y liposomas (vesículas formadas por una bicapa que delimita un espacio interno lleno de agua).
* Estas interacciones que permiten la formación de la bicapa lipídica son la base estructural de todas las membranas biológicas (plasmática, nuclear y de orgánulos).
* El conocimiento de estos mecanismos ha permitido fabricar diferentes tipos de liposomas que han resultado muy eficaces en medicina permitiendo que muchos fármacos alcancen más fácilmente los tejidos sobre los que han de actuar, y en cosmética transportando colágeno, aceites, extractos vegetales, etc.



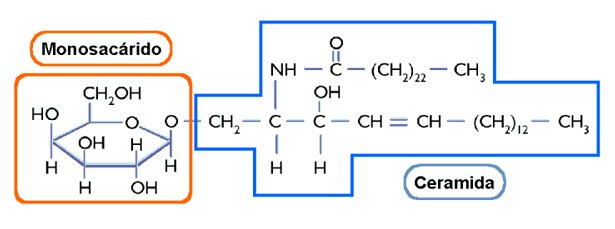
* El otro grupo importante de fosfolípidos es el de los esfingolípidos que contienen esfingosina, un aminoalcohol insaturado de cadena larga. Esta molécula unida a un ácido graso también de cadena larga forma la ceramida.
* Los esfingolípidos se forman al unirse la ceramida a un ácido fosfórico que a su vez se une a otro aminoalcohol, normalmente la colina o la etanolamina, y forman parte de membranas celulares especialmente en células nerviosas.
* En su formación se producen cuatro moléculas de agua. El más importante es la esfingomielina cuya función es formar las bandas de mielina que rodean los axones de algunas neuronas.

Explica con fórmulas la formación de dicha molécula.



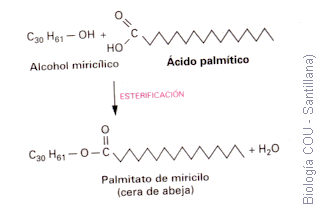
1. Los glucolípidos.

* Se forman al unirse la ceramida con un glúcido, monosacárido u oligosacárido, mediante un enlace O-glucosídico.
* No contienen ácido fosfórico.
* Se localizan en la capa externa de las membranas celulares y su fracción glucídica forma el glicocálix por lo que actúan como marcadores celulares.
* Se diferencian dos grupos:
  + Cerebrósidos. Contienen una sola unidad de glucosa o galactosa.
  + Gangliósidos. La ceramida se une a un oligosacárido que suele ser ramificado. Abundan en las membranas del cerebro.



1. Los céridos o ceras.

* Son compuestos resultantes de la esterificación de un ácido graso de cadena larga con un alcohol monohidroxílico de elevado peso molecular.
* Son sólidos e insolubles en agua por lo que tienen función protectora, estructural e impermeabilizantes.
* Se encuentran en la piel, pelos y plumas, en el exoesqueleto de los insectos, y en las cubiertas de frutos, hojas y tallos jóvenes.
* Es el material con el que las abejas fabrican sus panales.



1. Las prostaglandinas.

* Son sustancias lipídicas que se encontraron por primera vez en secreciones de la próstata aunque ya se han localizado en la mayoría de los tejidos independientemente del sexo.
* Derivan de la ciclación de ácidos grasos poliinsaturados de 20 carbonos como el ácido araquidónico.
* Desempeñan actividades reguladoras, actuando como hormonas locales sobre las propias células que las sintetizan y otras células cercanas.
* Realizan funciones muy variadas: vasodilatadoras, contracción del músculo liso, secreción de mucus, agregamiento plaquetario y activación de la respuesta inflamatoria causante de fiebre, dolor, rubor y edema.



* El ácido acetilsalicílico es el componente básico de la aspirina e inhibe la síntesis de prostaglandinas, de ahí su efecto antipirético, analgésico, antiinflamatorio y anticoagulante.

1. Los terpenos.

* Son lípidos insaponificables cuya estructura deriva de la polimerización de varias unidades del hidrocarburo isopreno ( 2 metil 1,3 butadieno)
* Pueden ser lineales o cíclicos.
* Algunos son sustancias coloreadas debido a la presencia de dobles enlaces y son muy abundantes en los vegetales.



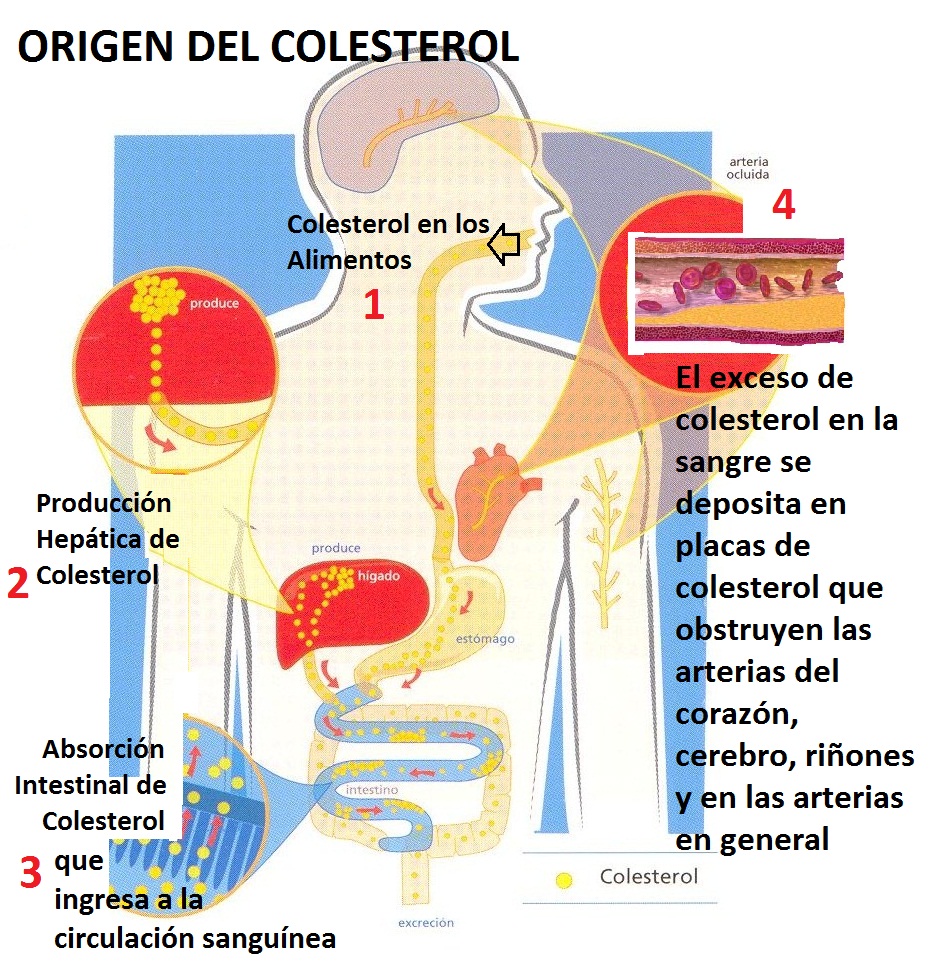
* Según el número de moléculas de isopreno que contienen distinguimos:
  + Monoterpenos (2). Muchas esencias vegetales como el mentol o el geraniol.
  + Diterpenos (4). El fitol, que forma parte de la clorofila, y las vitaminas A que es imprescindible para la visión, K que interviene en la coagulación de la sangre, y E que actúa como antioxidante.
  + Triterpenos (6). El escualeno que es precursor del colesterol.
  + Tetraterpenos (8). Los carotenoides o pigmentos vegetales responsables del color de distintas partes de las plantas. Tanto los carotenos (anaranjados) y las xantofilas (amarillentas) participan en la captación de luz durante los procesos fotosintéticos. El β-caroteno es el precursor de la vitamina A.
  + Politerpenos. Formados por muchas unidades como ocurre con el caucho

10. Los esteroides.

* Son lípidos derivados del ciclopentanoperhidrofenantreno o esterano cuya fórmula aparece a la izquierda.
* Se diferencian por los dobles enlaces y grupos funcionales que aparecen en diferentes posiciones.



* Entre los esteroides de mayor interés biológico se encuentran:
* Colesterol. Forma parte de las membranas celulares de los animales y regula su fluidez.
* Es una molécula anfipática, con una región hidrófila pequeña representada por el grupo hidroxilo, y una región hidrófoba que es el resto de la molécula.
* La molécula es voluminosa y rígida y se sitúa entre los fosfolípidos de la bicapa reduciendo su movilidad.
* El colesterol es muy poco frecuente en las membranas vegetales, aunque aparecen esteroides similares.
* Ninguna de estas sustancias se encuentra en bacterias.
* El colesterol se sintetiza en el hígado, se encuentra en las lipoproteínas del plasma sanguíneo y es precursor de otros muchos tipos de esteroides que desempañan diferentes funciones en el organismo.
* También puede ingerirse en la dieta y si se encuentra en exceso se deposita en forma de placas en las paredes de las arterias originando arterioesclerosis.



* Vitamina D. Imprescindible para la absorción intestinal del calcio y del fósforo.
* Sales biliares. Se forman en el hígado a partir del colesterol, forman parte de la bilis y emulsionan las grasas para facilitar su digestión.
* Hormonas esteroideas.Distinguimos dos grupos:
  + Adrenocorticales. Producidas en las cápsulas suprarrenales. Aldosterona y cortisol.
  + Sexuales. Producidas en las gónadas. Andrógenos, estrógenos y progesterona.

1. Las lipoproteínas.

* La unión de lípidos con proteínas se realiza, generalmente, de forma no

covalente, mediante interacciones hidrofóbicas.

* Entre las lipoproteínas son especialmente importantes las que forman las membranas biológicas y las lipoproteínas del plasma sanguíneo.
* Estas últimas forman partículas que transportan lípidos insolubles como triglicéridos y colesterol.
* Distinguimos los siguientes tipos:
  + LDL. Lipoproteínas de baja densidad. Conocidas como colesterol malo porque su presencia estimula la acumulación de esta molécula es las paredes arteriales.
  + HDL. Lipoproteínas de alta densidad. Se conocen como colesterol bueno porque tienen capacidad para retirar las placas de ateroma reduciendo por tanto el riesgo cardiovascular.
  + VLDL. Lipoproteínas de muy baja densidad. Transportan los triglicéridos generados en el hígado a partir de los azúcares para almacenarlos en el tejido adiposo.
  + Quilomicrones. Actúan en la absorción intestinal transportando las grasas hasta el tejido adiposo o el hígado.

